

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 4/64

C 08 F 10/00

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

⑪

Offenlegungsschrift 25 53 104

⑫

Aktenzeichen: P 25 53 104.8-44

⑬

Anmeldetag: 26. 11. 75

⑭

Offenlegungstag: 8. 6. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer auf einen Träger mit hoher Leistungsfähigkeit aufgetragenen Katalysatorkomponente

⑦①

Anmelder: Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Tokio

⑦④

Vertreter: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦⑦

Erfinder: Toyota, Akinori, Ohtake, Hiroshima; Kashiwa, Norio, Iwakuni, Yamaguchi (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 25 53 104 A 1

B1

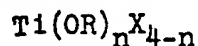
DT 25 53 104 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.) Verfahren zur Herstellung einer auf einen Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente, bei dem ein Titan-tetrahalogenid in flüssiger oder gasförmiger Phase mit einem Feststoff in Abwesenheit mechanischer Pulverisation in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoff erhalten wird durch

1) Inkontaktbringen einer Magnesiumkomponente, ausgewählt aus Magnesiumhalogeniden und deren Addukten mit monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureestern, mit einem monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureester durch mechanische Pulverisation oder

2) Inkontaktbringen dieser Magnesiumkomponente und dieses Esters mit einer Titan-komponente, ausgewählt aus den Titanverbindungen der allgemeinen Formel



worin R einen Alkylrest, X ein Halogenatom und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 darstellen,

und deren Komplexen mit monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureestern, durch mechanische Pulverisation.

2.) Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnesiumkomponente ein Addukt darstellt und, daß die Gesamtmenge des Esters in der Magnesiumkomponente und des Esters in dem Komplex der Titanverbindung die zehnfach molare Menge des Magnesiumhalogenids überschreitet und, daß die Verwendung des monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureesters, der zusammen mit der Magnesiumkomponente während der mechanischen Pulverisation vorliegen muß, unterlassen wird.

3.) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der monocyclische aromatische Monocarbonsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C₁ bis C₈ gesättigten oder ungesättigten Alkylestern der Benzoesäure, C₃ bis C₈ Cycloalkylestern der Benzoesäure, Arylestern der Benzoesäure mit einer Arylgruppe, die gegebenenfalls einen Substituenten enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen und Alkylgruppen

- 22 -

- 2. -

mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C_1 bis C_8 gesättigten oder ungesättigten Alkylestern der Hydroxybenzoesäure, C_3 bis C_8 Cycloalkylestern der Hydroxybenzoesäure, Arylestern der Hydroxybenzoesäure mit einer Arylgruppe, die gegebenenfalls einen Substituenten enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C_1 bis C_8 gesättigten oder ungesättigten Alkylestern der Alkoxybenzoesäuren mit einer Alkoxygruppe, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, Arylestern der Alkoxybenzoesäuren mit einer Alkoxygruppe, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, bei denen die Arylgruppe gegebenenfalls einen Substituenten enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, C_1 bis C_8 gesättigten oder ungesättigten Alkylestern der Alkylbenzoesäuren, bei denen die gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und Arylestern der Alkylbenzoesäuren, bei denen die gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält und die Arylgruppe gegebenenfalls einen Substituenten aufweist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenatomen und Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

2553104

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. F. Koenigsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

TELEFON: SAMMEL-NR. 225341
TELEX 528979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO:
MÜNCHEN 911 39-808, BLZ 70010080
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
KTO.-NR. 397997, BLZ 70030600

3.

8 MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4

Case F 3138-K 95 (Sanseki)/MS
14/hü

MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES LTD., Tokyo/Japan

Verfahren zur Herstellung einer auf einen Träger mit hoher
Leistungsfähigkeit aufgetragenen Katalysatorkomponente

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer auf einen hochwirksamen Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente, die für die Herstellung hochkristalliner Polymerer des Äthylens und anderer α -Olefine geeignet ist, wobei die Katalysatorkomponente durch chemische Bindung und Aufbringen eines Katalysators vom Ziegler-Typ an bzw. auf Magnesiumdihalogenidpartikel erhalten wird.

Die Menge an durch Ti, Mg und Cl verursachter, in einem Polymeren, erhalten durch Polymerisation eines Olefins, verbleibender Asche kann beträchtlich durch die Verwendung einer auf einen Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente gemäß der Erfindung in Kombination mit einer organometallischen Verbindung verringert werden. Als Ergebnis hiervon zeigt das erhaltene Polymere kein Problem bei der Verwendung, selbst wenn es keiner Behandlung zur Entfernung von Asche unterworfen worden ist, und überdies

709823/0804

- 2 -

- 4 -

müssen, da die Mengen an in dem Polymeren enthaltenem nicht kristallinen Polymeren und niedrig kristallinen Polymeren sehr gering sind, derartige Polymere bei bestimmten Anwendungen vor der Verwendung nicht entfernt werden. Weiterhin kann der Schmelzindex des Polymeren leicht während der Polymerisation kontrolliert werden.

Bisher wurden, um eine gewünschte Menge eines Halogenids eines Übergangsmetalls wie Ti auf Partikel einer anorganischen Substanz wie Magnesiumdihalogenid aufzubringen, Verfahren vorgeschlagen (japanische Patentpublikation Nr. 41676/72) wie:

- 1.) Pulverisierung der Partikel einer anorganischen Substanz in Gegenwart eines Titan-tetrahalogenids oder
- 2.) Auflösen der Partikel in einem organischen Lösungsmittel wie einem Alkohol, Äther oder Amin und dann nach rascher Verdampfung des Lösungsmittels vollständige Entfernung des Lösungsmittels durch Erhitzen der Partikel eines Halogenids von Mg etc. unter vermindertem Druck.

Von der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung wurde auch ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem zum Aufbringen eines Halogenids eines Übergangsmetalls auf Partikel von Halogeniden von Mg etc. die Partikel einer vorangehenden Behandlung mit einem Alkohol, Äther, Amin oder einem anderen Elektronendonator unterworfen wurden und dann die Partikel in flüssiger Phase durch Erhitzen mit dem Halogenid eines Übergangsmetalls in Kontakt gebracht wurden. Jedoch genügen die vorstehenden Verfahren nicht mehr den strengen Anforderungen bezüglich der Aktivität des Katalysators und der Kristallinität der gebildeten Polymeren.

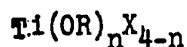
Gemäß dem Ziel der vorliegenden Erfindung soll ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, durch das eine Titankomponente eines Polymerisationskatalysators hergestellt werden kann, der nicht nur eine noch höhere Aktivität als nach früheren Verfahren hergestellte Katalysatoren ergibt, sondern auch die Herstellung hochkristalliner Polymerer ermöglicht.

- 8 -

15.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung einer auf einen Träger aufgetragenen Katalysatorkomponente vorgesehen, das die Kontaktierung eines Titan-tetrahalogenids in flüssiger oder gasförmiger Phase mit einem Feststoff in Abwesenheit mechanischer Pulverisation umfaßt, wobei dieser Feststoff erhalten wird durch

- 1.) Kontaktierung einer Magnesiumkomponente, ausgewählt aus Magnesiumhalogeniden und deren Addukten mit monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureestern mit einem monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureester durch mechanische Pulverisation oder
- 2.) Kontaktierung dieser Magnesiumkomponente und dieses Esters mit einer Titankomponente, ausgewählt aus Titanverbindungen der allgemeinen Formel



worin R einen Alkylrest, X ein Halogenatom und n eine ganze Zahl von 0 bis 4 darstellen, und deren Komplexen mit monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureestern durch mechanische Pulverisation.

In dem vorstehenden Verfahren kann der monocyclische aromatische Monocarbonsäureester, der während der mechanischen Pulverisation der Magnesiumkomponente vorliegen muß, gleich oder verschieden sein in Bezug auf den monocyclischen aromatischen Monocarbonsäureester in dem Addukt des Magnesiumhalogenids. Der Einfachheit halber wird in der vorliegenden Anmeldung der einkernige aromatische Monocarbonsäureester als "aromatischer Säureester" bezeichnet. Überschreitet die Gesamtmenge des aromatischen Säureesters in dem Magnesiumhalogenidaddukt und dem aromatischen Säureester in dem Komplex der Titanverbindung die zehnfach molare Menge des Magnesiumhalogenids, so kann die Verwendung des freien aromatischen Säureesters, der zusammen mit der Magnesiumkomponente während der mechanischen Pulverisation vorliegen soll, unterlassen werden.

- 4 -

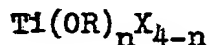
- 6 -

Rationskugelmühlen, Vibrationskugelmühlen, Prallmühlen etc. sind geeignet, um die Magnesiumkomponente, den aromatischen Säureester und die Titankomponente als Rohmaterialien für die Herstellung des Katalysators gemäß der Erfindung in wechselseitigen Kontakt zu bringen.

Die auf den Träger aufgebraachte Katalysatorkomponente kann gewöhnlich z.B. in der folgenden Weise hergestellt werden:

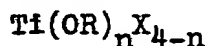
1.) Ein Festphasenaddukt, erhalten durch übliches Einstellen eines wasserfreien Magnesiumdihalogenids auf eine geeignete spezielle Beschaffenheit und inniges Kontaktieren durch mechanische Mittel für die Pulverisation (nachfolgend als "Inkontaktbringen durch Pulverisation" bezeichnet) mit dem nachstehend genannten aromatischen Säureester, wird in Kontakt gebracht mit einer Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine

Formel



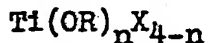
in flüssiger oder gasförmiger Phase,

2.) eine Festsubstanz, erhalten durch Inkontaktbringen durch Pulverisation eines wasserfreien Magnesiumdihalogenids, eines aromatischen Säureesters und einer Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel



wird in Kontakt gebracht mit einem Titan-tetrahalogenid in flüssiger oder gasförmiger Phase,

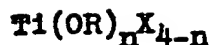
3.) ein Festphasenaddukt, erhalten durch Pulverisation mit Hilfe mechanischer Mittel eines Addukts eines wasserfreien Magnesiumdihalogenids mit einem aromatischen Säureester wird in Kontakt gebracht mit einer Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel



in flüssiger oder gasförmiger Phase,

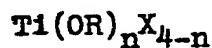
4.) eine Festsubstanz, erhalten durch Inkontaktbringen durch Pulverisation eines wasserfreien Magnesiumdihalogenids mit einem Komplex einer Titanverbindung, dargestellt durch die allgemein

Form 1



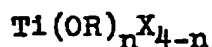
mit einem aromatischen Säureester, wird in Kontakt gebracht mit einem Titan-tetrahalogenid in flüssiger oder gasförmiger Phase,

5.) eine Festsubstanz, erhalten durch in Kontaktbringen durch Pulverisation eines Addukts eines wasserfreien Magnesiumdihalogenids mit einem aromatischen Säureester mit einem Komplex einer Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel



mit einem aromatischen Säureester, wird in Kontakt gebracht mit einem Titan-tetrahalogenid in flüssiger oder gasförmiger Phase.

Erfindungsgemäß werden die Magnesiumkomponente, ausgewählt aus wasserfreien Magnesiumdihalogeniden und deren Addukten, der aromatische Säureester in einer freien Form und die Titankomponente, ausgewählt aus Titanverbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel



und deren Komplexen mit einem aromatischen Säureester, in den folgenden molaren Verhältnissen, bezogen auf die obige Reihenfolge verwendet:

Magnesiumkomponente/aromatischer Säureester/Titankomponente =

a) 1/(10 bis 0,005)/(100 bis 0,001) oder bevorzugter

b) 1/(1 bis 0,01)/(30 bis 0,01),

wobei der aromatische Säureester nicht auf die freie Säure bzw. Säureester beschränkt ist, sondern die in der Magnesiumkomponente und/oder der Titankomponente in Form eines Addukts oder Komplexes enthaltene Säure bzw. Säureester umfaßt. Daher wird freier aromatischer Säureester nicht zugefügt, wenn die Gesamtmenge des in Form eines Addukts und/oder Komplexes verwendeten aromatisch n Säureesters die zehnfach molare Menge in Bezug auf diejenige des Magnesiumhalogenids erreicht.

Um zwei oder mehr Rohmaterialien für den Katalysator in gegenseitigen Kontakt durch Pulverisation zu bringen, wird geeignete Weise die folgende verschiedene Mühlen verwendende Behandlung in der folgenden Weise, wenn z.B. eine Rotationskugelmühle verwendet wird, angewendet. Man beschickt eine 800 ml-Kugelmühle aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem inneren Durchmesser von 100 mm, die 100 Kugeln aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit jeweils einem Durchmesser von 15 mm enthält, mit 20 bis 40 g der Katalysatorausgangsmaterialien, die während 48 Stdn. oder länger oder bevorzugter 72 Stdn. oder länger bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 125 Umdrehungen/Min. durch Pulverisation in Kontakt gebracht werden. Die Pulverisationstemperatur kann üblicherweise annähernd bei Raumtemperatur liegen und es ist kein Erhitzen oder Kühlen erforderlich. Nimmt jedoch die Bildung von Wärme während der Pulverisation überhand, so kann zu einem geeigneten Ausmaß eine Kühlung vorgenommen werden.

Die Pulverisation kann auch in Gegenwart inerter Kohlenwasserstoffe wie der als Polymerisationslösungsmittel verwendeten oder deren Halogenderivate durchgeführt werden. Im Laufe der Herstellung der auf einen Träger aufgebrachten erfindungsgemäßen Katalysatorkomponente können die gemeinsam pulverisierten Ausgangsmaterialien in Form einer Suspension in einer Behandlungsflüssigkeit, die ein Titan-tetrahalogenid oder dessen Lösung in einem inerten Lösungsmittel enthält, üblicherweise durch einfaches Rühren während 1 Std. oder länger bei 40°C oder dem Siedepunkt der Behandlungsflüssigkeit behandelt werden. Die gleiche Wirkung kann auch durch wechselseitiges Inkontaktbringen durch Pulverisation der Ausgangsmaterialien während vorzugsweise 100 Stdn. oder länger unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen für die Kugelmühlenpulverisation erhalten werden.

Nachfolgend werden verschiedene Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen auf den Träger aufgebrachten Katalysatorkomponente beschrieben.

- 7-9.

Das Magnesiumdihalogenid ist vorzugsweise so wasserfrei wie möglich. Jedoch kann ein Einschluß von Feuchtigkeit in dem Ausmaß hingenommen werden als er die Katalysatoreigenschaften nicht beeinträchtigt. Wird ein im Handel erhältliches Dihalogenid verwendet, so sollte es vor der Verwendung bei 100 bis 400°C unter vermindertem Druck entwässert werden. Überdies ist es vom Standpunkt der Einfachheit bei der Verwendung her gesehen von Vorteil, das Dihalogenid in Form eines Pulvers zu verwenden, das Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 50 Mikron enthält. Da jedoch das Dihalogenid im Laufe der Pulverisation während der Katalysatorkomponentenherstellung pulverisiert wird, sind auch größere Partikeldurchmesser annehmbar. Geeignete Magnesiumdihalogenide sind z.B. $MgCl_2$, $MgBr_2$ und MgJ_2 , von denen $MgCl_2$ besonders bevorzugt ist.

Der Ester der monocyclischen aromatischen Monocarbonsäure ist unter den Folgenden ausgewählt:

1.) Ester von monocyclischen aromatischen Monocarbonsäuren, die keinen Substituenten in dem aromatischen Ring enthalten:

a) Alkylbenzoate (worin der Alkylrest ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, im allgemeinen C_1 bis C_8 und bevorzugter C_1 bis C_4 , ist).

Beispiele hierfür sind:

Methylbenzoat, Äthylbenzoat, n- und i-Propylbenzoat, n-, i-, sec- und tert.-Butylbenzoat, n- und i-Amylbenzoat, n-Hexylbenzoat, n-Octyl- und 2-Äthylhexylbenzoat, Vinylbenzoat, Allylbenzoat und bevorzugter Methylbenzoat und Äthylbenzoat;

b) Cycloalkylbenzoate (worin der Cycloalkylrest ein nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest, üblicherweise C_3 bis C_8 und bevorzugter C_5 bis C_6 , ist).

Beispiele hierfür sind:

Cyclobenzylbenzoat und Cyclohexylbenzoat;

c) Arylbenzoate (worin der Arylrest ein Kohlenwasserstoffrest, normalerweise C_6 bis C_{10} , bevorzugter C_6 bis C_8 , ist und der in Halogenatom und/oder einen Alkylrest mit üblicherweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen an den Ring gebunden ent-

halten kann).

Beispiele hierfür sind:

Phenylbenzoat, 4-Tolylbenzoat, Benzylbenzoat, Styrylbenzoat, 2-Chlorphenylbenzoat und 4-Chlorbenzylbenzoat;

2.) Ester von monocyclischen aromatischen Monocarbonsäuren, bei denen ein Elektronendonator-Substituent wie eine Hydroxyl-, Alkoxyl- oder Alkylgruppe an den aromatischen Ring gebunden ist:

a) Ester von Hydroxybenzoesäuren (worin der Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylrest des Esters den unter "1a", "1b" bzw. "1c" definierten Resten entspricht).

Beispiele hierfür sind:

Methylsalicylat, Äthylsalicylat, 1-Butylsalicylat, 1-Amylsalicylat, Allylsalicylat, Methyl-p-hydroxybenzoat, Äthyl-p-hydroxybenzoat, n-Propyl-p-hydroxybenzoat, sec.-Butyl-p-hydroxybenzoat, 2-Äthylhexyl-p-hydroxybenzoat, Cyclohexyl-p-hydroxybenzoat, Phenylsalicylat, 2-Tolylsalicylat, Benzylsalicylat, Phenyl-p-hydroxybenzoat, 3-Tolyl-p-hydroxybenzoat, Benzyl-p-hydroxybenzoat und Äthyl- α -resorcyat;

b) Ester von Alkoxybenzoesäuren (worin der Alkylrest in dem Alkoxyrest ein Alkylrest, üblicherweise C₁ bis C₄ oder bevorzugter ein Methyl- oder Äthylrest ist, und der Alkylrest und Arylrest des Esters denjenigen unter "1a" bzw. "1c" definierten Resten entspricht).

Beispiele hierfür sind:

Methylanisat, Äthylanisat, 1-Propylanisat, 1-Butylanisat, Phenylanisat, Benzylanisat, Äthyl-o-methoxybenzoat, Methyl-p-äthoxybenzoat, Äthyl-p-äthoxybenzoat, n-Butyl-p-äthoxybenzoat, Äthyl-p-allyloxybenzoat, Phenyl-p-äthoxybenzoat, Methyl-o-äthoxybenzoat, Äthylveratorat und Äthyl-asymgaja-colcarboxylat;

c) Ester von Alkylbenzoesäuren (worin der an den aromatischen Ring der Benzoesäure gebundene Alkylrest ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest, normalerweise C₁ bis C₄, ist und der Alkylrest und der Arylrest des Esters denjenigen unter "1a" bzw. "1c" definierten Resten entsprechen).

- 8 -

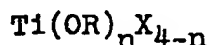
- 11.

Beispiele hierfür sind:

Methyl-p-toluat, Äthyl-p-toluat, 1-Propyl-p-toluat,
n- und i-Amyltoluat, Allyl-p-toluat, Phenyl-p-toluat,
2-Tolyl-p-toluat, Äthyl-o-toluat, Äthyl-m-toluat, Methyl-
p-äthylbenzoat, Äthyl-p-äthylbenzoat, sec.-Butyl-p-äthyl-
benzoat, 1-Propyl-o-äthylbenzoat, n-Butyl-m-äthylbenzoat,
Äthyl-3,5-xylolcarboxylat und Äthyl-p-styrolcarboxylat.

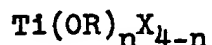
Von diesen verschiedenen Estern der monocyclischen aromatischen Monocarbonsäure sind gesättigte Alkylester der Benzoesäure und insbesondere Methylbenzoat und Äthylbenzoat bevorzugt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen auf den Träger aufgebracht Katalysatorkomponente verwendete Titankomponente ist eine Titanverbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel



Ein Titantetrahalogenid, ausgewählt aus TiCl_4 , TiBr_4 und TiJ_4 , insbesondere TiCl_4 , ist bevorzugt.

Ein Beispiel für R in der vorstehenden allgemeinen Formel ist ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest, üblicherweise C_1 bis C_4 wie der Methyl-, Äthyl- oder n-Propylrest etc.. Überdies kann die durch die allgemeine Formel



dargestellte Titanverbindung in Form eines Komplexes mit dem aromatischen Säureester verwendet werden. In einem derartigen Fall kann der zur Bildung eines derartigen Komplexes verwendete aromatische Säureester identisch sein mit einem von beiden oder beiden der folgenden Ester:

- 1.) dem aromatischen zur Bildung eines Addukts mit einem Magnesiumdihalogenid verwendeten Säureester und
- 2.) dem aromatischen Säureester, der in freier Form verwendet werden kann.

- 10 -

, 12.

Gesättigte Alkyl st r d r Benzoessäure, insbesondere Methylbenzoat und Äthylbenzoat sind als für die Bildung eines Komplexes mit der genannten Titanverbindung wie Titan-tetrahalogenid geeigneter aromatischer Säureester bevorzugt.

Ein Komplex der Titanverbindung wie Titan-tetrahalogenid mit einem organischen Säureester kann nicht nur nach bekannten Verfahren, sondern auch in der folgenden Weise hergestellt werden. Der aromatische Säureester wird zu dem Titan-tetrahalogenid beispielsweise in einer molaren Menge (Esterrest-Äquivalent), die gleich oder größer ist als diejenige des Titan-tetrahalogenids, hinzugegeben. Der durch deren Reaktion gebildete Niederschlag wird durch Filtration gewonnen. Die Reaktion schreitet sogar bei Raumtemperatur rasch voran und kann auch in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden. Das Waschen (Entfernung von nicht umgesetztem Titan-tetrahalogenid und Ester) kann auch unter Verwendung des inerten Lösungsmittels durchgeführt werden.

Das Titan-tetrahalogenid, das in der flüssigen oder gasförmigen Phase mit dem Feststoff, erhalten durch gleichzeitiges, wechselseitiges Inkontaktbringen durch Pulverisation des Magnesiumdihalogenids, des aromatischen Säureesters und des Titan-tetrahalogenids, in Kontakt kommt, kann das gleiche sein wie das zur Herstellung der Festsubstanz verwendete Titan-tetrahalogenid. Es ist wesentlich, daß das Inkontaktbringen des Titan-tetrahalogenids mit dem Feststoff ohne mechanische Pulverisation durchgeführt wird.

Unter dem "inerten Lösungsmittel", das zur Herstellung der erfindungsgemäßen auf den Träger aufgetragenen Katalysator-komponente verwendet werden kann, ist ein Lösungsmittel zu verstehen, das im allgemeinen nicht nachteilig auf die Polymerisationsreaktion von Olefinen unter Verwendung eines Ziegler-Katalysators einwirkt. Ein derartiges Lösungsmittel wird üblicherweise ausgewählt unter den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan und Kerosin (kerosene).

709823/0804

- 11 -

- 13.

Überdies können als inertes Lösungsmittel auch allgemein bekannte Polymerisationslösungsmittel verwendet werden wie Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclooctan, Methyljodid, Äthylbromid, n-Propylchlorid, Methylenjodid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Chlorbenzol.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen auf den Träger aufbrachten Katalysatorkomponente ist es erforderlich, daß jede Behandlungsstufe in einer inerten Atmosphäre, die so wenig Sauerstoff und Feuchtigkeit wie möglich enthält, z.B. in einer Stickstoff-, Helium- oder Argonatmosphäre etc. durchgeführt wird.

Die die erfindungsgemäße Katalysatorkomponente verwendende Polymerisationsreaktion kann entweder in Gegenwart eines inerten, flüssigen Lösungsmittels oder in Abwesenheit eines derartigen Lösungsmittels, d.h. in Gegenwart eines flüssigen Olefinmonomeren durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur, die ausgewählt sein kann unter den Temperaturen, die bei der üblichen Polymerisation von α -Olefinen unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren angewendet werden, beträgt üblicherweise 200°C oder weniger. Der Polymerisationsdruck kann üblicherweise ausgewählt sein unter solchen Drucken, die sich von normalem Atmosphärendruck bis zu ca. 50 kg/cm^2 erstrecken.

Die Konzentration des in das Reaktionssystem für die Polymerisationsreaktion einzubringenden Katalysators kann in einer derartigen Weise gewählt sein, daß das Verhältnis der "erfindungsgemäßen Titankatalysatorkomponente (als Titanatome)" zu der "flüssigen Phase des Reaktionssystems" üblicherweise 0,0001 bis 1,0 mMol pro Liter beträgt, und daß das Verhältnis der "Zahl der Aluminiumatome" zu der "Zahl der Titanatome" normalerweise 1/1 bis 100/1 oder bevorzugter 1/1 bis 30/1 beträgt.

Die Zugabe von Wasserstoff zu dem Reaktionssystem ist eine wirkungsvolle Method, um bei dem erhaltenen Polymeren das Mole-

kulargewicht zu erniedrigen oder den Schmelzindex zu erhöhen.

Beispiel 1

Herstellung des Katalysators

Man beschickte eine 800 ml-Kugelmühle aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem inneren Durchmesser von 100 mm, die 100 Kugeln aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem jeweiligen Durchmesser von 15 mm enthielt, mit 20 g im Handel erhältlichem wasserfreien MgCl_2 und 6,0 ml Äthylbenzoat unter Stickstoffatmosphäre und brachte diese während 72 Stdn. bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 125 Umdrehungen/Min. in wechselseitigen Kontakt durch Pulverisation. Das erhaltene feste Produkt wurde in TiCl_4 suspendiert und die Suspension zu weiterem Kontakt bei 80°C während 2 Stdn. gerührt. Dann wurde die feste Komponente durch Filtration gewonnen und mit gereinigtem Hexan gewaschen bis kein freies TiCl_4 mehr nachweisbar war. Es wurde dann eine Titan enthaltende feste Katalysatorkomponente durch Trocknen der festen Komponente erhalten. Die erhaltene Katalysatorkomponente enthielt 4,2 Gew.-% Ti und 58,0 Gew.-% Cl als Atome. Es wurden dann 0,0228 g der festen Katalysatorkomponente für eine Testpolymerisation unter den folgenden Bedingungen verwendet.

Polymerisation

Man beschickte einen 2l-Autoklaven mit 750 ml ausreichend von Sauerstoff und Feuchtigkeit freiem Kerosin, 0,016 ml (0,12 mMol) Triäthylaluminium und 0,0228 g (0,02 mMol berechnet als Ti-Atome) der festen Katalysatorkomponente. Das Polymerisationssystem wurde erhitzt und bei Erreichen einer Temperatur von 70°C wurde Propylen eingebracht. Die Polymerisation des Propylens wurde bei einem Gesamtdruck von $7,0 \text{ kg/cm}^2$ in Gang gesetzt. Nach Fortsetzen der Polymerisation bei 70°C während 5 Stdn. wurde das Einbringen von Propylen abgebrochen. Der Inhalt des Autoklaven wurde auf Raumtemperatur gekühlt und die feste Komponente wurde durch Filtration gewonnen und unter Erzielung von 265,7 g Polypropylen in Form eines weißen Pulvers getrocknet. Der durch Extraktion mit siedendem n-Heptan erhaltene Rückstand und die scheinbare Dichte (apparent density)

- 15 -

- 15 -

des weißen Polypropylenpulvers betrugen 92 % bzw. 0,31 g/ml. Andererseits ergab die Konzentration der flüssigen Phase 18,5 g eines Lösungsmittel-löslichen Polymeren. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität je Ti-Atom des verwendeten Katalysators betrug 406 g Polypropylen/mMol Titan • Std. • Atm.,

Beispiel 2

Herstellung des Katalysators

Nach Suspendieren von 20 g wasserfreiem MgCl_2 in 200 ml 7,5 ml Äthylbenzoat enthaltendem Kerosin wurde unter Rühren bei 150°C während 2 Stdn. umgesetzt. Die aus der Reaktion hervorgehende feste Komponente wurde durch Filtration gewonnen, ausreichend mit Hexan gewaschen und unter Erzielung von 26,7 g eines weißen pulverförmigen Feststoffes getrocknet. Der pulverförmige Feststoff wurde als ein Komplex mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot 0,22 \text{ PhCOOEt}$ angesehen, worin Ph einen Phenylrest und Et einen Äthylrest darstellt. Es wurden dann 26,0 g des weißen pulverförmigen Feststoffes unter Stickstoffatmosphäre in einer 800 ml-Kugelmühle aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem inneren Durchmesser von 100 mm gebracht, die 100 Kugeln aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem jeweiligen Durchmesser von 15 mm enthielt. Der pulverförmige Feststoff wurde 100 Stdn. bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 125 Umdrehungen/Min. behandelt. Das erhaltene Pulver wurde in 150 ml TiCl_4 suspendiert und die Suspension wurde zu weiterem Kontakt bei 80°C 2 Stdn. gerührt. Die feste Komponente wurde durch Filtration gewonnen und mit gereinigtem Hexan gewaschen bis kein freies TiCl_4 mehr nachgewiesen werden konnte. Die Titan enthaltende feste Katalysatorkomponente, die durch Trocknen der genannten festen Komponente erhalten wurde, enthielt 4,0 Gew.-% Ti und 59,5 % Cl als Atome.

Polymerisation

Unter Verwendung von 0,024 g der genannten festen Katalysatorkomponente wurde unter den in Beispiel 1 angegebenen Polymerisa-

- 14 -

- 16 -

tionsbedingungen Propylen polymerisiert, wobei jedoch 0,031 ml (0,12 mMol) Tri-*i*-butylaluminium anstelle von 0,016 ml Triäthylaluminium verwendet wurden. Die Polymerisation ergab 313,4 g Polypropylen in Form eines weißen Pulvers und 19,8 g eines Lösungsmittel-löslichen Polymeren. Der durch Extraktion mit siedendem *n*-Heptan erhaltene Rückstand und die scheinbare Dichte des weißen Polypropylenpulvers betrugen 92,5 % bzw. 0,30 g/ml. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität je Ti-Atom des verwendeten Katalysators betrug 476 g Polypropylen/mMol Titan • Std. • Atm.,

Beispiel 3

Herstellung des Katalysators

Die Katalysatorausgangsmaterialien wurden durch Pulverisation unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen in wechselseitigen Kontakt gebracht, wobei jedoch 8,5 ml 1-Propylbenzoat anstelle von 6,0 ml Äthylbenzoat verwendet wurden. Die erhaltene Ti enthaltende feste Katalysatorkomponente enthielt 4,5 Gew.-% Ti und 57,0 Gew.-% Cl als Atome.

Polymerisation

Die vorstehend hergestellte Ti enthaltende feste Katalysatorkomponente wurde in einer Menge von 0,0213 g zur Polymerisation unter den in Beispiel 1 angegebenen Polymerisationsbedingungen verwendet. Die Polymerisation ergab 274,7 g eines weißen Polypropylenpulvers und 12,3 g eines Lösungsmittel-löslichen Polymeren.

Der durch Extraktion mit siedendem *n*-Heptan erhaltene Rückstand und die scheinbare Dichte des weißen Polypropylenpulvers betrugen 93 % bzw. 0,30 g/ml. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität je Ti-Atom des verwendeten Katalysators betrug 410 g Polypropylen/mMol Titan • Std. • Atm.,

Beispiele 4 und 5

Die Katalysatorausgangsmaterialien wurden durch Pulverisation unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen in innigen Kontakt gebracht, wobei jedoch in den Beispielen 4 bzw. 5 6,90 ml Äthylanisat bzw. 6,72 ml Äthyl-p-toluat anstelle von Äthylbenzoat verwendet wurden.

Die erhaltene feste Katalysatorkomponente wurde in Beispiel 4 in einer Menge von 0,0223 g und in Beispiel 5 in einer Menge von 0,0234 g zur Polymerisation des Propylens verwendet. Die Ergebnisse der Polymerisation in den Beispielen 4 und 5 sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 6 bis 10

Es wurden auf einen Träger aufgebrachte Katalysatorkomponenten unter verschiedenen Bedingungen hergestellt, d.h. es wurden Katalysatorausgangsmaterialien in verschiedenen Kombinationen verwendet und es wurden die Pulverisationsbedingungen und die Bedingungen, unter denen die feste Komponente und $TiCl_4$ in der flüssigen Phase in Kontakt gebracht wurden, variiert. Die Ergebnisse der Propylenpolymerisation unter Verwendung der so erhaltenen Katalysatorkomponenten in Kombination mit verschiedenem Trialkylaluminium unter einem Gesamtdruck von 7 kg/cm^2 und bei einer Temperatur von 70°C sind in Tabelle 2 angegeben.

Beispiele 11 bis 16

Man beschickte eine 800 ml-Kugelmühle aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem inneren Durchmesser von 100 ml, die 100 Kugeln aus rostfreiem Stahl (SUS-32) mit einem jeweiligen Durchmesser von 15 mm enthielt, mit 20 g wasserfreiem $MgCl_2$ und 6,0 ml Äthylbenzoat zusammen mit einem inerten Kohlenwasserstoff, wie in Tabelle 3 nachfolgend angegeben, unter Stickstoffatmosphäre und brachte während 120 Stdn. bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 125 Umdrehungen/Min. in wechselseitigen Kontakt durch

Pulverisation. Das erhaltene feste Produkt wurde in 150 ml TiCl_4 suspendiert und die Suspension zu weiterem Kontakt bei 80°C während 2 Stdn. gerührt. Es wurde dann die feste Komponente durch Filtration gewonnen und mit Hexan gewaschen bis kein freies TiCl_4 mehr nachweisbar war. Es wurde dann durch Trocknen der festen Komponente eine Titan enthaltende feste Katalysatorkomponente erhalten. Das obige Verfahren wurde für jeden der in Tabelle 3 angegebenen inerten Kohlenwasserstoffe durchgeführt. Danach wurde Propylen unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen unter Verwendung eines jeden der festen Katalysatorkomponenten polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 1

Beispiele	Katalysatorkomponente		Polymerisationsergebnis				
	Organischer Säure- ester (ml)	Ti- und Cl- Gehalte		Polymeren- ausbeute	Extraktions- rückstand des pulver- förmigen Po- lymeren (%)	schein- bare Dichte (g/ml)	durch- schnitt- liche spezifl- sche Akti- vität *
		Ti (Gew.-%)	Cl (Gew.-%)				
4	Äthylanisat (6.90)	4,3	57,5	137,4	6,1	0,32	205
5	Äthyl-p-toluat	4,1	58,5	203,1	13,9	0,31	310

* g. Polypropylen/mMol Ti. Std. . . Atm.

Tabelle 2-1

Beispiel	Herstellung der Katalysatorkomponente						
	Träger MgCl ₂ (g)	organischer Säureester (und TiCl ₄)		Pulverisa- tionsbe- dingung (Umdr. pro Min./Std.)	TiCl ₄ Behandlung (°C/Std.)	aufgebrachte Menge	
		Bezeichnung	Menge (ml)			Ti (mg/g)	Cl (mg/g)
6	20	Äthylbenzoat	6,0	125/72	80/2	42	580
7		MgCl ₂ · 0.23 Äthyl- benzoat		125/100	80/2	40	595
8	20	i-Propylbenzoat TiCl ₄	8,5	125/72	80/2	45	570
9	20	Äthylanisat	6,9	125/72	80/2	43	575
10	20	Äthyl-p-toluat	6,72	125/72	40/8	41	585

709823/0804

2553104

Tabelle 2-2

Beispiel	Polymerisationsbedingung			Polymerisationsergebnis					durchschnitt- liche spezi- fische Akti- vität
	Ti (mmol)	R ₃ Al		gesamte Polyme- renauss- beute (g)	lösliches Polyme- res (g)	Pulver I.I. (%)	gesamt I.I. (%)	schein- bare Dichte (g/ml)	
		R	(mmol)						
6	0,02	Äthyl	0,12	265,7	18,5	92	86	0,31	406
7	0,02	i-Butyl	0,12	313,4	19,8	92,5	87	0,30	476
8	0,02	i-Butyl	0,12	274,7	12,3	93	89	0,30	470
9	0,02	i-Butyl	0,12	137,4	6,1	94	90	0,32	205
10	0,02	i-Butyl	0,12	203,1	13,9	94	88	0,31	310

* g Polypropylen/mMol Titan · Std. · Atm.

Tabelle 3

Beispiele	feste Katalysatorkomponente			Polymerisationsergebnis			
	inertes organisches Lösungsmittel		Ti- und Cl-Gehalte	Polymerenausschüttung	Extraktionsrückstand des pulverförmigen Polymeren (%)	scheinbare Dichte (g/ml)	durchschnittliche spezifische Aktivität *
	Bezeichnung	Menge (ml)	Ti (Gew.-%) Cl (Gew.-%)				
11	Hexan	2	2,4	410	96	0,32	608
12	Pentan	3	2,3	352	96	0,37	525
13	Heptan	3	2,8	401	95	0,30	592
14	Octan	3	2,2	330	93	0,28	487
15	Toluol	3	2,1	387	94	0,29	576
16	i-Propylchlorid	3	2,2	380	91	0,30	559

* g Polypropylen/mMol Titan · Std. · Atm.

2553104